



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 3/02 // (C08L 3/02, 67:00)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/31561 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Oktober 1996 (10.10.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB96/00275 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. April 1996 (02.04.96) (30) Prioritätsdaten: 195 13 237.8 7. April 1995 (07.04.95) DE 195 15 013.9 24. April 1995 (24.04.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BIOTEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH [DE/DE]; Blinder Weg 4, D-46446 Emmerich (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÖRCKS, Jürgen [DE/DE]; Heckenweg 4, D-46459 Rees (DE). POMMERANZ, Winfried [DE/DE]; Ernteweg 8, D-32130 Enger (DE). SCHMIDT, Harald [DE/DE]; Spillingscher Weg 51, D-46446 Emmerich (DE). (74) Anwalt: IRNIGER, E.; Troesch Scheidegger Werner AG, Siewerdstrasse 95, CH-8050 Zürich (CH).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NZ, PL, RU, SG, SK, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: BIOLOGICALLY DEGRADABLE POLYMER MIXTURE (54) Bezeichnung: BIOLOGISCH ABBAUBARE POLYMERMISCHUNG (57) Abstract <p>A biologically degradable polymer mixture contains at least one biopolymer made from renewable raw materials and a polymer selected from the following materials: an aromatic polyester; a polyester-copolymer with both aliphatic and aromatic blocks; a polyester amide; a polyglycol; a polyester urethane; and/or mixtures of these components.</p> (57) Zusammenfassung <p>Eine biologisch abbaubare Polymermischung weist als Bestandteile mindestens ein auf nachwachsenden Rohstoffen basierend hergestelltes Biopolymer auf und ein Polymer, ausgewählt aus den nachfolgenden Materialien: ein aromatischer Polyester, ein Polyester-Copolymer, wobei das Polyester-Copolymer aliphatische wie auch aromatische Blöcke aufweist, ein Polyesteramid, ein Polyglykol, ein Polyesterurethan und/oder Mischungen davon.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Biologisch abbaubare Polymermischung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine biologisch abbaubare Polymermischung, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ein Verfahren zur Verarbeitung der erfindungsgemässen Polymermischung.

Aus einer Vielzahl von Patentschriften und Artikeln sind Vorschläge für das Herstellen von biologisch abbaubaren Polymermischungen bekannt. Das grosse Problem bei Polymermischungen liegt in der Regel darin, dass diejenigen Mischungen, welche eine ausgezeichnete, biologische Abbaubarkeit aufweisen nur begrenzte Einsatzmöglichkeiten im Bereich der technischen Kunststoffe aufweisen, womit sich der relativ bescheidene Erfolg bis heute erklärt. Polymermischungen mit verbesserten Eigenschaften sind entweder biologisch ungenügend oder mit erhöhtem Aufwand abbaubar, oder aber sind zu teuer.

Aus der EP-535 994 ist eine Polymermischung bekannt, im wesentlichen bestehend aus Stärke und einem aliphatischen Polyester, wie beispielsweise Polycaprolacton, wobei die Stärke vorzugsweise mit Wasser destrukturiert ist.

Demgegenüber und in Kenntnis der Unzulänglichkeiten von mit Wasser destrukturierter Stärke wird in der DE-42 37 535 vorgeschlagen, für eine biologisch abbaubare Polymermischung thermoplastische Stärke zu verwenden, welche unter Ausschluss von Wasser und unter Verwendung eines geeigneten Plastifizierungsmittels hergestellt wird. Die vorgeschlagenen Polymermischungen enthalten thermoplastische Stärke, ein hydrophobes Polymer sowie ein Phasenvermittler, wobei als bevorzugte Mischung thermoplastische Stärke mit Polycaprolacton vorgeschlagen wird.

An sich sind aliphatische Polyester geeignete Mischkomponenten für die Herstellung von biologisch abbaubaren Polymermischungen, weisen sie doch eine gute biologische Abbaubarkeit auf. Allerdings weisen aliphatische Polyester nur mässige Materialeigenschaften auf, wie z.B. in bezug auf Schmelzpunkt, Zugfestigkeit, etc., weshalb auch entsprechende Mischungen unter Verwendung eines auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen hergestellten Polymers, wie beispielsweise thermoplastische Stärke nur mässige Eigenschaften aufweisen, womit erneut die Einsatzfähigkeit im Bereich der technischen Kunststoffe in Frage gestellt ist.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine biologisch abbaubare Polymermischung vorzuschlagen, die sowohl biologisch einwandfrei abbaubar ist, und zusätzlich gute mechanische und thermische Eigenschaften aufweist, damit ein Einsatz als technischer Kunststoff bzw. als Massekunststoff in Frage kommt. Eine weitere Voraussetzung für die Eignung als Massekunststoff liegt auch darin, dass der Preis für die Aufgabe gemäss vorgeschlagene Polymermischung eine akzeptable Grösse aufweist.

Erfindungsgemäss wird die vorab vorgeschlagene Aufgabe mittels einer biologisch abbaubaren Polymermischung gemäss dem Wortlaut nach Anspruch 1 gelöst.

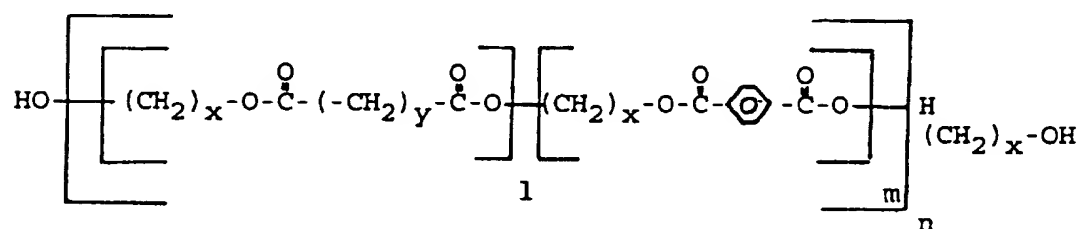
Die Vielzahl im Stand der Technik vorgeschlagenen Biopolymere bzw. biologisch abbaubaren Polymermischungen sind zu einem Grossteil auf Stärke aufgebaut bzw. verwenden Stärke, wobei allerdings native Stärke als technisch brauchbares Polymer kaum geeignet ist. Stärke wird deshalb vorgeschlagen, da es biologisch gut abbaubar ist, einen günstigen Preis aufweist und aufgrund des Basierens auf einem nachwachsenden Rohstoff unabhängig von Erdölprodukten ist. Aufgrund der schlechten

Eignung von nativer Stärke als "technischer Kunststoff" wird erfindungsgemäss vorgeschlagen sogenannte thermoplastische Stärke zu verwenden, wie sie beispielsweise in der PCT/WO90/05161 vorgeschlagen wird. Diese thermoplastische Stärke wird erhalten, indem native Stärke mittels eines Plastifizier- oder Quellmittels in der Schmelze zu einer homogenen Masse verarbeitet wird, wobei der Anteil an Quell- oder Plastifizierungsmittel in der Regel zwischen 10 und ca. 40%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, betragen kann. Geeignete Quell- oder Plastifizierungsmittel sind, wie in Anspruch 4 dargelegt, unter anderem beispielsweise Glyzerin oder Sorbitol.

Aufgrund der nach wie vor limitierten Eigenschaften von thermoplastischer Stärke für die Verwendung in Massekunststoffen wird nun erfindungsgemäss vorgeschlagen, diese mit mindestens einem weiteren Polymeren zu mischen, wie mit einem aromatischen Polyester, mit einem Polyester-Copolymeren, wobei das Polyester-Copolymer aus üblichen Diolen und aus aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren hergestellt ist, mit einem Polyesteramid, einem Polyethylenoxidpolymer bzw. einem Polyglykol, einem Polyesterurethan und/oder Mischungen davon. Für die Verbesserung der eher mässigen Materialeigenschaften von thermoplastischer Stärke haben sich insbesondere die Polymerklassen der diversen Polyester und Copolyester bzw. Polyglykole als geeignete Materialien erwiesen. Die im Stand der Technik vorgeschlagenen aliphastischen Polyester, welche zwar eine gute biologische Abbaubarkeit aufweisen, sind aufgrund ihrer ebenfalls mässigen Materialeigenschaften in bezug auf Schmelzpunkt und Zugfähigkeit nicht besonders geeignet, zu einer Verbesserung der Materialeigenschaften der thermoplastischen Stärke selbst beizutragen. Demgegenüber zeigen aromatische Polyester ausgezeichnete Materialeigenschaften, jedoch ist ihre biologische Abbaubarkeit eher mässig. Dagegen

weisen nun unter anderem Polyester-Copolymere, basierend auf aromatischen und aliphatischen Di-Carbonsäuren, Polyesteramide sowie Polyesterurethane sowohl hervorragende Materialeigenschaften auf, wie auch eine schnelle biologische Abbaubarkeit, weshalb sie sich besonders gut eignen für die Verwendung in Polymermischungen mit thermoplastischer Stärke.

Die in der Polymermischung mit thermoplastischer Stärke erfindungsgemäss vorgeschlagenen, zu verwendenden Polyester-Copolymere sind nebst den üblich verwendeten Polyolen auf aromatischen und aliphatischen Di-Carbonsäuren aufgebaut, und weisen die nachfolgende allgemeine Struktur auf:



Die erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polyester-Copolymere können aus petrochemischen Massenprodukten, wie Adipinsäure, Sebacinsäure, Terephthalsäure und einem Diol, mittels Polykondensation hergestellt werden, wobei als Diole handelsübliche, wie 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und/oder 1,6 Hexandiol verwendet werden. Wesentlich ist, dass sowohl aromatische wie auch aliphatische Di-Carbonsäuren verwendet werden, mittels welchen die statistischen Polyester-Copolymere, beispielsweise mittels eines konventionellen Polykondensationsverfahrens hergestellt werden.

Statistische Copolyester aus aliphatischen und aromatischen Di-Carbonsäuren, mit einem Anteil, beispielsweise von ca. 35 - 55 mol% an aromatischer Säure, wie beispielsweise Te-

rephthalsäure, stellen einen optimalen Kompromiss zwischen biologischer Abbaubarkeit und Materialeigenschaften dar, womit sie besonders gut geeignet sind in Mischungen mit thermoplastischer Stärke. Die biologische Abbaubarkeit derartiger, statistischer Copolyester liegt innerhalb 8 - 12 Wochen in Kompost und Erde. In diesem Zusammenhang sei auf das US-Patent 5 446 079 verwiesen, in welchem die Darstellung von aliphatisch-aromatischen Copolyestern ausführlich beschrieben ist.

Für die Herstellung eines erfindungsgemässen Stärke/Polyester-Copolymerblends haben sich beispielsweise Polyalkylen-terephthalate und Polyethylenterephthalate als geeignete Copolyester erwiesen, welche aus aliphatischen Diolen und aromatischen Dicarbonsäuren hergestellt werden.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäss vorgeschlagenen und oben beschriebenen Stärke/Polyester-Copolymerblends hat es sich gezeigt, dass mit Stärke bzw. thermoplastischer Stärke geblendete oder gefüllte Polyesteramide mit Estergehalten zwischen 30 und 70 Gew.% gute mechanische Eigenschaften, auch zur Herstellung von Folien und eine gute Abbaubarkeit bzw. Kompostierbarkeit aufweisen. Vorgeschlagen werden beispielsweise Polyesteramide mit einem mittleren Molekulargewicht in einem Bereich von 10 - 300'000, vorzugsweise 20 - 150'000. Im übrigen sei auf die europäische Patentanmeldung EP-A-641 817 verwiesen, in welcher die Synthese der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polyesteramide ausführlich beschrieben ist. Erwähnt sei lediglich, dass erfindungsgemässe Polyesteramide aus Monomeren der folgenden Gruppen aufgebaut sein können:

- Dialkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol Diethylenglykol und andere; und/oder
- Dicarbonsäure wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und andere auch in Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl-, Ethyl- usw.); und/oder
- Hydroxycarbonsäuren und Lactone wie Caprolacton und andere; und/oder
- Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin usw.; und/oder
- cyclische Lactame wie ϵ -Caprolactam oder Laurinlactam usw.; und/oder
- ω -Aminocarbonsäuren wie Aminocaprinsäure usw.; und/oder
- Mischungen (1:1 Salze) aus Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure usw. und Diaminen wie Hexamethyldiamin, Diaminobutan usw.

Für den Fall, dass die Polymermischung weitgehendst auf thermoplastischer Stärke und einem aromatischen Polyester, einem aliphatisch-aromatischen Copolyester oder einem Polyesteramid basiert kann es vorteilhaft sein, als weitere Komponente einen aliphatischen Polyester oder Copolyester beizufügen, wie beispielsweise Polycaprolacton. Dadurch wird die beispielsweise relativ schlechte biologische Abbaubarkeit des aromatischen Polyesters durch die ausgezeichnete Abbaubarkeit des aliphatischen Polyesters ausgeglichen. Als Beispiel hierzu sei erwähnt eine Polymermischung, bestehend aus thermoplastischer Stärke, mindestens einem Polyethylenterephthalat (PET) oder ein Polyalkylenterephthalat sowie Polycaprolacton. Weitere Beispiele aliphatischer Polyester bzw. Copolyester sind Polymilchsäure, Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxybenzoesäure, Polyhydroxybuttersäure-Hydroxyvaleriansäure-Copolymer und/oder Mischungen davon.

Je nachdem wie die Herstellung der Polymermischung erfolgt ist es vorteilhaft, wenn diese zusätzlich ein Blockcopolymer als Phasenvermittler enthält, um zwischen der thermoplastischen Stärke und dem hydrophoben Polymer in Form des Polyesters eine kontinuierliche, homogene Phase zu bilden. Ein derartiger Phasenvermittler kann beispielsweise ein Reaktionsgemisch sein, erhalten durch im wesentlichen wasserfreies Mischen von thermoplastischer Stärke oder gegebenenfalls nativer bzw. destrukturierter Stärke mit einem aliphatischen oder aromatischen Polyester bzw. Copolyester, mit einem aromatisch/aliphatischen Copolyester, mit einem Polyesteramid und/oder einem Polyesterurethan.

Der Anteil thermoplastischer Stärke, enthaltend das oben erwähnte Plastifizier- bzw. Quellmittel kann in der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischung einen Anteil zwischen 10 - 95 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, betragen, vorzugsweise werden 30 - 75 Gew.% thermoplastischer Stärke verwendet. Der Anteil thermoplastischer Stärke hängt einerseits vom verwendeten Polyester bzw. Copolyester ab sowie andererseits vom Verwendungszweck der Polymermischung, wie Spritzguss, Extrusion oder Folienblasen. Auch die Anforderungen an die Materialeigenschaften beeinflussen den Anteil thermoplastischer Stärke. Werden beispielsweise erhöhte Materialanforderungen in bezug auf mechanische und thermische Eigenschaften gestellt, wird vorzugsweise ein Anteil thermoplastischer Stärke im Bereich von 40 - 65 Gew.% angestrebt, womit auch der Preis der Mischung nach wie vor akzeptabel bleibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Mischungen, enthaltend 90 - 30, insbesondere 80 - 40 Gew.% thermoplastisch verarbeitbare Polyesteramide aus 30 - 70 Gew.% aliphatischen Estern bzw. 70 - 30 Gew.% aliphatischen Amidstrukt-

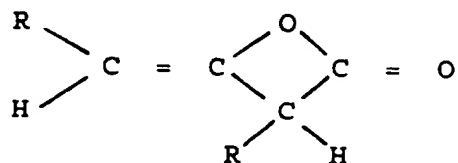
ren, wobei weiter vorzugsweise 10 - 90 Gew.%, insbesondere 20 - 60 Gew.% Stärke oder thermoplastische Stärke enthalten sind.

Das Zusetzen weiterer Additiven, wie Weichmacher, Stabilisatoren, Antiflammmitteln sowie weiterer, biologisch abbaubarer Polymere, wie Celluloseester, Celluloseacetat, Cellulose, Polyhydroxibuttersäure, hydrophoben Proteine, Polyvinylalkohol, etc., ist möglich und richtet sich erneut nach den Anforderungen an die herzustellende Polymermischung sowie selbstverständlich auch nach der Verfügbarkeit der entsprechenden Komponenten. Als Additive kommen auch die nachfolgend angeführten Polymere in Frage, wie Gelatine, Proteine, Zeine, Polysaccharide, Cellulosederivate, Polylactide, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyacrylate, Zuckeralkohole, Schellack, Casein, Fettsäurederivate, Pflanzenfasern, Lecithin, Chitosan, Polyesterpolyurethane sowie Polyesteramide. Zu erwähnen sind auch Polyesterblends, bestehend aus thermoplastischer Stärke, dem erfindungsgemäss vorgeschlagenen, aliphatisch/-aromatischen Polyester sowie als weitere Komponente, Copolymere, ausgewählt aus Äthylen-Acrylsäure-Copolymer und Äthylen-Vinylalkohol-Copolymer.

Als Füllstoffe eignen sich insbesondere auch organische Füllstoffe, erhalten aus nachwachsenden Rohstoffen, wie beispielsweise Cellulosefasern.

Um die hydrophilen Polymereigenschaften von thermoplastische Stärke enthaltenden Werkstoffen zu reduzieren können auch Vernetzungsmittel zugesetzt werden, wie beispielsweise Alkylketendimere der nachfolgenden allgemeinen Formel:

- 9 -

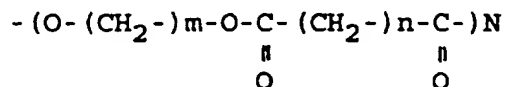


wobei R = linear gesättigte Alkylgruppe im Bereich von C12 - C 24. Die Konzentration derartiger Netzmittel beträgt in der Regel ca. 0,05 - 2 %, bezogen auf das Gewicht, Anteil trockene thermoplastische Stärke in der Polymermischung, vorzugsweise 0,1 - 1 Gew.%. Die vorgeschlagenen Alkylketendimere reagieren dabei mit den Hydroxylgruppen des Stärkopolymers.

Die Herstellung der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischung erfolgt, indem Stärke, wie vorzugsweise thermoplastische Stärke, zusammen mit dem aromatischen Polyester und/oder dem Polyester-Copolymeren enthaltend aromatische wie auch aliphatische Bestandteile in der Schmelze gemischt wird, wobei vor oder beim Mischen der Wassergehalt in der Mischung auf weniger als 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, reduziert wird.

Speziell im Falle des ausschliesslichen Verwendens eines aromatischen Polyesters zusammen mit der thermoplastischen Stärke für das Herstellen der Polymermischung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zusätzlich einen aliphatischen Polyester bei der Herstellung beizufügen. Beispielsweise geeignete aliphatische Polyester sind beispielsweise Polycaprolacton, Polymilchsäure, etc. wie oben bereits angeführt. Weitere geeignete aliphatische Polyester sind beispielsweise Polyäthylensuccinat (PESU) und Polybutylensuccinat (PBSU). Die letztgenannten aliphatischen Polyester entstehen durch Reaktion von Glykolen mit aliphatischen Dicarbonsäuren und anderen Säuren und weisen die nachfolgende allgemeine Strukturformel auf:

- 10 -



In jedem Falle wird gemäss einer bevorzugten Ausführungsvariante des erfindungsgemässen Verfahrens vorgeschlagen, den Wassergehalt während dem Mischen der Schmelze auf unter 0,5 Gew.%, vorzugsweise gar auf unter 0,1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, zu reduzieren.

Beim Herstellen der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischung liegt zu Beginn die thermoplastische Stärke als sogenannte disperse Phase vor, währenddem der Polyester bzw. der Copolyester das Polyesteramid oder das Polyesterurethan, ein hydrophobes Polymer darstellend, als weitgehendst zusammenhängende, kontinuierliche Phase vorliegt. Es liegt nun die Vermutung nahe, dass beim Mischen der beiden Polymere unter Ausschluss von Wasser die in den Molekülketten des Polyesters bzw. Copolyesters, etc. eingebauten Estergruppen Veresterungsreaktionen mit der thermoplastischen Stärke eingehen, womit die so reagierenden Molekülketten mit der Stärke einen Phasenvermittler bilden, der eine molekulare Kopplung der beiden Phasen ermöglicht, und sich somit eine kontinuierliche Phase bildet. Im Falle von Feuchtigkeit wird diese Reaktion konkurrenziert, indem die Säureestergruppen bei Anwesenheit von Wasser nicht mit der Stärke zur Bildung des Phasenvermittlers reagieren, sondern hydrolisieren. Damit aber wird die Bildung des Phasenvermittlers verhindert, womit ein einwandfreies Dispergieren bzw. Homogenisieren verunmöglicht wird. Selbstverständlich ist es möglich von vorn herein einen Phasenvermittler, wie ein Blockcopolymer, zu verwenden, welches mindestens zwei Blöcke umfasst, wobei der eine Block in der hydrophoben Polyesterphase wenigstens weitgehendst löslich ist und der andere Block wenigstens weitgehendst in der

Stärkephase löslich ist. In diesem Zusammenhang sei auf die DE-42 37 535.5 verwiesen.

Je nach verwendetem aromatischen, aliphatischen, aromatisch/-aliphatischen Copolyester Polyesteramid und/oder Polyesterurethan wird das Mischen in der Schmelze in einem Temperaturbereich zwischen 120 - 260°C ausgeführt, vorzugsweise in einem Bereich von 140 - 160°C. Die Mischtemperatur muss so gewählt werden, dass keine Schädigung des verwendeten Polyesters bzw. Copolyesters erfolgen kann. Das Mischen der thermoplastischen Stärke mit dem oder den Polyesterkomponenten, zusammen gegebenenfalls mit weiteren Additiven und Komponenten, erfolgt vorzugsweise in einem Extruder oder Knetter, welcher vorzugsweise eine Entgasungseinrichtung aufweist, für das kontinuierliche Abziehen von Feuchte, um die geforderte Wasserfreiheit zu erlangen. Es hat sich gezeigt, dass beim Mischen der thermoplastischen Stärke mit dem oder den Polyestern Wasser gebildet wird, was beispielsweise auf die oben erwähnte Reaktion der Estergruppen mit der Stärke zur Bildung des Phasenvermittlers schliessen lässt. Beim Verlassen des Extruders bzw. Kneters durch die Düse weist die Schmelze einen äusserst geringen Wassergehalt auf, vorzugsweise < 0,5 bzw. < 0,1 Gew.% auf. Nach Abziehen aus der Düse wird die Schmelze vorzugsweise in einem Wasserbad gekühlt und konditioniert, um anschliessend beispielsweise granuliert zu werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die an sich trockene Schmelze in einem Wasserbad gekühlt wird, damit sie in der Grössenordnung von 2 - ca. 6 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, an Wasser aufnimmt, um eine einwandfreie Granulierung zu gewährleisten.

Die erfindungsgemäss hergestellte Polymermischung mindestens beinhaltend thermoplastische Stärke und beispielsweise das Polyester-Copolymer aus aromatischen und aliphatischen Blök-

ken, eignet sich ausgezeichnet als Massekunststoff für verschiedenste Anwendungen im Bereich von sogenannten "technischen Kunststoffen". So ist ein Verarbeiten im Spritzgussverfahren, wie auch durch Extrusion und Folienblasen möglich. Allerdings hat es sich beim Verarbeiten des erfindungsgemässen Polymergemisches als vorteilhaft erwiesen, wenn die beispielsweise als Granulat vorliegende Polymermischung vor dem Verarbeiten, entweder mittels Wasser oder einem Weichmacher, wie Glyzerin oder einem Gemisch davon, konditioniert wird. Angestrebt wird beispielsweise ein Wassergehalt von ca. 1 - 6 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, vorzugsweise 3 - 5 Gew.%, wie beispielsweise üblich bei der Verarbeitung von Polyestern. Auch die hergestellten Spritzgussteile, Extrudate oder Folien werden vorzugsweise noch unmittelbar nach deren Herstellung in einer Umgebung gelagert mit einer relativen Feuchte von mindestens 40%, vorzugsweise mindestens 45 - 50%.

Beispiele von möglichen und bevorzugten Polymermischungen, mindestens aufweisend Stärke bzw. thermoplastische Stärke und ein hydrophobes Polymer, wie beansprucht in einem der abhängigen Ansprüche 2 - 17 bzw. hergestellt gemäss einem Verfahren, dargelegt in einem der Ansprüche 18 - 24, sind in den nachfolgend dargestellten Tabellen 1 - 4 aufgeführt. Ergänzt werden diese Beispiele durch einen zusätzlichen Versuch 29.

Die insgesamt 29 angegebenen Beispiele schliessen dabei sowohl Komponenten mit ein, welche für die Herstellung der thermoplastischen Stärke im Sinne von Plastifizierungsmittel bzw. Quellmittel verwendet worden sind, wie auch die möglichen polymeren Mischpartner zur thermoplastischen Stärke für die Herstellung der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischungen. Zudem enthalten die Tabellen die Verarbeitungsbedingungen und insbesondere den während der Herstellung der Polymermischung herrschende Wassergehalt im Extruder, welcher

durchwegs < als 0,1 Gew.% betrug. Weiter sind in den Tabellen bevorzugte Anwendungsmöglichkeiten der beispielsweise hergestellten Polymermischungen angeführt. Selbstverständlich enthalten die Tabellen nur Beispiele, und alle eingangs erwähnten Komponenten sind geeignet für das Mischen mit Stärke bzw. thermoplastischer Stärke zur Herstellung von erfindungsgemäss definierten Ausgangspolymermischungen für technische wie auch nicht technische Anwendungen.

Tabelle / Table 1

Beispiele/Examples

Example	1	2	3	4	5	6	7
¹ Starch %	42,2	24,0	29,9	24,0	33,0	38,0	21,5
¹ Sorbitol %	14,0	8,0	9,5	8,0	9,9	11,8	6,9
¹ Glycerin %	9,5	6,0	6,5	6,0	7,9	9,3	2,1
² TPS %	60,5	34,9	42,0	34,9	46,7	54,5	27,8
H ₂ O %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
³ PLA %	-	-	-	-	40,0	10,9	-
⁴ Polyamid I	34,3	50,0	-	-	9,2	-	69,5
⁵ Polyester I	-	-	54,1	45,0	-	30,0	-
⁶ PCL %	-	12,0	-	17,0	-	-	-
H ₂ O %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
⁷ Extrusion	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40
T °C	212	225	210	210	215	210	200
Pressure bar	8,5	2,0	2,5	2,5	6,2	7,5	0,5
MFI g/10'	9	13	11,5	13	8,5	8,0	29
Granulat	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm
Gra H ₂ O %	3,0	3,6	3,4	3,6	3,4	3,4	3,0
Anwendung							
Blasfolie	+	+	+	+	+	+	-
Flachfolie	+	+	+	+	+	+	-
Platten	+	+	+	+	+	+	-
Spritzguß	+ < 0,4 %*	-	-	-	-	-	-
Fasern	-	+	-	+	-	-	+

¹Starch = nativ potatoe starch dried 3,5% H₂O, Sorbitol = Sorbitol LG DHR 71%ig, Glycerin 99,5%ig;

²TPS = thermoplastic starch = starch+sorbitol+glycerin < 0,1 % H₂O. - Wasseranteil durch Entgasung, nach dem bekannten Verfahren EP 0 397 819 besteht wasserfreie TPS aus Stärke, Sorbitol und Glycerin;

³PLA (Polylactic acid resin) = Mitsui Toatsu Chemicals LACEA H 100 MFR 13 190°C 2,16 kg;

⁴Polyamid I = Bayer BAK 1095 Polyesteramid MFI 2,5 150°C 2,16 kg;

⁵Polyester I = BASF ZK 242/108 Copolyester aus aliphatischen Diolen und aliphatischen/aromatischen Dicarbonsäuren MVR 3,0 bei 190°C/2,16 kg;

⁶PCL (Polycaprolacton) = Union Carbide Tone Polymer P-787 MFI 1.0 125°C 44psi g/10 min;

⁷Extrusion Equipment = Werner&Pfleiderer ZSK 40;

* 0,1 - 0,4 % Wassergehalt

Tabelle / Table 2

Beispiele/Examples

Example	8	9	10	11	12	13	14
¹ Starch %	38,2	24,6	29,2	24,6	30,7	28,0	21,5
¹ Sorbitol %	12,8	8,2	9,4	8,8	9,1	8,8	6,9
¹ Glycerin %	8,5	6,0	6,2	6,0	7,4	6,2	4,1
² TPS %	54,5	35,5	41,1	36,0	43,5	39,5	29,7
H ₂ O %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
³ PPDX %	34,0	-	-	6,5	-	-	33,8
⁴ PT-C300	-	-	45,1	-	-	-	-
³ PT-T8-200	-	32,5	-	-	47,0	57,0	-
⁵ BAK	6,5	28,7	10,1	54,1	5,8	-	33,7
H ₂ O %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
⁷ Extrusion	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40
T °C	220	214	240	215	215	210	205
Pressure bar	6,5	3,5	5,5	7,5	4,5	7,5	0,5
MFI g/10'	8	13	2,5	11,5	8,5	8,0	30
Granulat	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm
Gra H ₂ O %	3,9	3,6	3,5	3,3	3,4	3,6	3,2
Anwendung							
Blasfolie	+	+	-	+	+	+	-
Flachfolie	+	+	+	+	+	+	-
Platten	+	+	+	+	+	+	-
Spritzguß	+ < 0,15*	-	+ < 0,4*	-	-	-	-
Fasern	-	-	-	-	-	-	+

¹Starch = native potatoe starch dried 3,5% H₂O, Sorbitol = Sorbitol LG DHR 71%ig, Glycerin 99,5%ig;

²TPS = thermoplastic starch = starch+sorbitol+glycerin < 0,1 % H₂O, - Wasseranteil durch Entgasung, nach dem bekannten Verfahren EP 0 397 819 besteht wasserfreie TPS aus Stärke, Sorbitol und Glycerin;

³PPDX . Polyparadioxanone, Shell International Chemicals Ltd, peak melting deg °C 110,;

⁴PT-C300ZT, Enviro Plastic, Planet Polymers, VICAT Softening Temp. 89°C, Polyethylenoxidpolymers;

⁵PT-T8-200DL, Enviro-Plastic C, Planet Polymers, Polyethylenoxidpolymers;

⁶Polyesteramid. BAK 1095, Bayer AG, MFI 2,5 150° C, 2,16 kg;

⁷Extrusion Equipment = Werner&Pfleiderer ZSK 40;

* 0,1 - 0,4 % Wassergehalt

Tabelle / Table 3

Beispiele/Examples

Example	15	16	17	18	19	20	21
¹ Starch %	20.9	24.6	20.4	24.6	9.2	9.2	9.2
¹ Sorbitol %	7.0	8.2	6.6	8.8	2.7	2.7	2.7
¹ Glycerin %	4.7	6.0	4.4	6.0	2.2	2.2	2.2
² TPS %	29.9	35.5	28.6	36.0	13.0	13.0	13.0
H ₂ O %	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
³ Füllstoff%	26.9	-	25.0	-	60.0	-	60.0
⁴ Polyamid I	40.5	36.2	-	-	25.9	27.9	-
⁵ Polyester I	-	-	43.6	35.6	-	-	25.9
⁶ Füllstoff%	-	25.0	-	25.0	-	58.0	-
H ₂ O %	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Extrusion	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40
T °C	203	206	220	215	205	205	220
Pressure bar	156.5	21	15	22	35	40	35
MFI g/10'	13	9	12.5	8.5	3	2.8	2.2
Granulat	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm
Gra H ₂ O %	3.5	3.6	3.4	3.6	3.4	3.4	3.0
Anwendung							
Blasfolie	-	-	-	-	-	-	-
Flachfolie	(+)	(+)	(+)	(+)	-	-	-
Platten	+	+	+	+	+	+	+
Spritzguß	+ < 0.2 %*	+ < 0.2 %*	+ < 0.2 %*	+ < 0.2 %*	+ < 0.2 %*	+ < 0.2 %*	+ < 0.2 %*
Fasern	-	-	-	-	-	-	-

¹Starch = nativ potatoe starch dried 3,5% H₂O, Sorbitol = Sorbitol LG DHR 71%ig, Glycerin 99,5%ig;

²TPS = thermoplastic starch = starch+sorbitol+glycerin < 0,1 % H₂O. - Wasseranteil durch Entgasung, nach dem bekannten Verfahren EP 0 397 819 besteht wasserfreie TPS aus Stärke, Sorbitol und Glycerin;

³Füllstoff, mikronisierte Cellulose;

⁴Polyamid I = Bayer BAK 1095 Polyesteramid MFI 2,5 150°C 2,16 kg;

⁵Polyester I = BASF ZK 242/108 Copolyester aus aliphatischen Diolen und aliphatischen/aromatischen Dicarbonsäuren MVR 3,0 bei 190°C/2,16 kg;

⁶Füllstoff, mikronisierte Baumwolle

Extrusion Equipment = Werner&Pfleiderer ZSK 40;

* 0,1 - 0,4 % Wassergehalt

Tabelle / Table 4

Beispiele/Examples

Example	22	23	24	25	26	27**	28**
¹ Starch %	34,5	35,5	40,5	50,5	60,7	70,3	67,8
¹ Sorbitol %	-	-	-	-	-	-	-
¹ Glycerin %	16,3	16,5	12,0	7,1	4,0	4,5	-
⁴ Polyamid 1	25,0	23,5	47,5	42,4	35,3	25,2	32,2
⁷ TPS %	74,8	74,4	98,6	98,5	98,2	87,4	87,8
H ₂ O %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
³ PLA	24,2	-	-	-	-	-	-
⁵ Polyester 1	-	24,5	-	-	-	-	-
*	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
⁷ Extrusion	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40	ZSK 40
T °C	200	206	190	170	160	155	155
Pressure bar	15	15	20	26	31	35	37
MFI g/10'	12	14	122,5	10	6	5	5,5
Granulat	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm
Gra H ₂ O %	2,1	2,1	2,2	2,6	0,4	0,4	0,3
Anwendung							
Blasfolie	+	+	+	+	+	+	+
Flachfolie	+	+	+	+	+	+	+
Platten	+	+	+	+	+	+	+
Spritzguß	-	-	-	(+)	+< 0,15 %*	+< 0,2 %*	+< 0,2 %*
Fasern	-	-	-	-	-	-	-

¹Starch = nativ potatoe starch dried 3,5% H₂O, Sorbitol = Sorbitol LG DHR 71%ig, Glycerin 99,5%ig;

⁴Polyamid 1 = Bayer BAK 1095 Polyesteramid MFI 2,5 150°C 2,16 kg, Funktion als Plastifizierungsmittel;

⁷TPS = thermoplastic starch = starch+sorbitol+glycerin und/oder BAK 1095, < 0,1 % H₂O, - Wasseranteil durch Entgasung, nach dem bekannten Verfahren EP 0 397 819, 27**+ 28**Starch = nativ potatoe starch 18% H₂O;

³PLA (Polylactic acid resin) = Mitsui Toatsu Chemicals LACEA H 100 MFR 13 190°C 2,16 kg;

⁵Polyester 1 = BASF ZK 242/108 Copolyester aus aliphatischen Diolen und aliphatischen/aromatischen Dicarbonsäuren MVR 3,0 bei 190°C/2,16 kg;

*PCL (Polycaprolacton) = Union Carbide T ne Polymer P-787 MFI 1.0 125°C 44psi g/10 min;

⁷Extrusion Equipment = Werner&Pfleiderer ZSK 40;

* 0,1 - 0,4 % Wassergehalt

Versuchsbeispiel 29:

Analog Versuch 28 wurde im Beispiel 29 das Polyesteramid BAK 1095 mit 10 % Kartoffelstärke in dem Doppelwellenextruder ZSK 40 bei 155°C und 20 bar unter Wasserentzug compoundiert, mit 0,15% Restfeuchte asextrudiert und nach Abkühlung des Polyesterstranges granuliert. Die Polymermischung hat einen MFI g/10' von 25 bei 150°C/5kg und ist geeignet zur Herstellung von Blas- und Flachfolien.

Mittels erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischungen hergestellte Spritzgussteile, Extrudate und Folien weisen nebst relativ guten Materialeigenschaften eine hervorragende biologische Abbaubarkeit auf, weshalb sie einen gewichtigen Beitrag zu leisten vermögen an die akute Abfallproblematik. So sind beispielsweise Folien hergestellt aus einer erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischung ausgezeichnet geeignet für verschiedenste Anwendungen im Landwirtschaftsbereich, beispielsweise zum Abdecken von Feldern, können doch derartige Folien nach deren Verwendung entweder kompostiert werden, oder aber im Felde in das Erdreich umgepflügt werden. Auch für die Herstellung von Kompostiersäcken, Kompostierabfallbehältnissen, usw., eignen sich derartige Polymermischungen. Weiter lassen sich mittels Formblasen aus der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischung beispielsweise Behälter und Flaschen herstellen.

Die erfindungsgemässen Polymermischungen eignen sich aber auch für die Herstellung von textilen Erzeugnissen, wie beispielsweise für das Erzeugen von Fasern, Monofilen, Flächengebilden, wie Gewebe, Filze, Vliese, sogenannte Backsheets, Textilverbundstoffe, Flocken, Watten, wie auch linienförmige Gebilde, wie beispielsweise Fäden, Garne, Seile, Leinen, etc. Insbesondere hat es sich in der Praxis gezeigt, dass die

erfindungsgemässen Polymermischungen geeignet sind für die Herstellung von Hygieneartikeln, wie Windeln, Binden, Inkontinenzprodukte sowie Betteinlagen. Diese Hygieneartikel weisen in ihrem Aufbau unter anderem Vliesen auf, hergestellt aus dem erfindungsgemässen Polymerwerkstoff, da dieser eine sehr gute Hautverträglichkeit aufweist, atmungsaktiv ist, wasserdampfdurchlässig ist bei gleichzeitiger Wasserdichtheit, und dabei aber vollständig biologisch abbaubar ist.

Ein Grossteil der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischungen, wie insbesondere enthaltend thermoplastische Stärke und/oder einen Copolyester bzw. und/oder ein Polyesteramid und/oder ein Polyesterurethan eignen sich zudem als Klebstoffe oder aber können verwendet werden als Beschichtungen, wie beispielsweise für die Imprägnierung von textilen Geweben. Dabei hat es sich gezeigt, dass die für diese Anwendungsbereiche geeigneten, erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischungen vorzugsweise wenigstens teilweise in alkoholischen Lösungsmitteln gelöst vorgelegt und appliziert werden. So wurde beispielsweise im Zusammenhang mit Versuchsbeispiel 29 überraschend festgestellt, dass die so hergestellte Polymermischung in heissem Alkohol-Aethanolgemisch löslich ist. Eine 20% alkoholische Lösung hat direkt nach der Herstellung eine Viskosität von 100^m Pas. Auch in diesem Falle ergab sich eine mögliche Verwendung im Sinne eines biologisch abbaubaren Klebstoffes, als Beschichtung bzw. Imprägnierung, welche hydrophobe Eigenschaften bewirkt und wasserdampfdurchlässig ist. Die in bezug auf Versuchsbeispiel 29 festgestellte Verwendung ist auch übertragbar auf einen Grossteil der übrigen Versuchsbeispiele und weitere erfindungsgemäss vorgeschlagene Polymermischungen.

Selbstverständlich eignen sich die erfindungsgemässen Polymermischungen aber für x-beliebige andere Anwendungen, wie beispielsweise auch für Spritzguss-Einwegprodukte, etc.

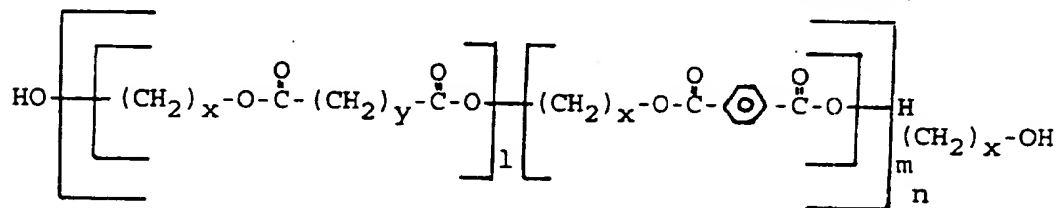
Patentansprüche:

1. Biologisch abbaubare Polymermischung, dadurch gekennzeichnet, dass als Bestandteile mindestens ein auf nachwachsenden Rohstoffen basierend hergestelltes Biopolymer und ein Polymer, ausgewählt aus der nachfolgenden Liste vorgesehen sind:
 - ein aromatischer Polyester,
 - ein Polyester-Copolymer, aufweisend sowohl aliphatische wie auch aromatische Blöcke,
 - ein Polyesteramid,
 - ein Polyethylenoxidpolymer bzw. ein Polyglykol,
 - ein Polyesterurethan
 - und/oder Mischungen davon.
2. Biologisch abbaubare Polymermischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Biopolymer mindestens Stärke, wie vorzugsweise thermoplastische Stärke vorliegt.
3. Biologisch abbaubare Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke als sogenannte thermoplastische Stärke vorliegt, erhalten durch im wesentlichen wasserfreies Mischen von nativer Stärke mit mindestens einem Plastifizier- oder Quellmittel in der Größenordnung von 10 - 40 Gew.%, vorzugsweise 20 - 36 Gew.%, bezogen auf die Mischung mit nativer Stärke oder einem Derivat davon, wobei das Plastifizier- oder Quellmittel dazu geeignet ist, die Stärke bzw. das Derivat mindestens anzuquellen oder anzulösen.
4. Biologisch abbaubare Polymermischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastische Stärke als

Quell- oder Plastifizierungsmittel mindestens eine der nachfolgenden Substanzen enthält: Sorbitol, Glyzerin, eine Hydroxysäure, wie Milchsäure oder Oligomere davon und/oder deren Salze, Polyvinylalkohol, einen aliphatischen Polyester, wie vorzugsweise einen niedermolekularen aliphatischen Polyester, wie niedermolekulare Polymilchsäure oder Polycaprolacton, ein Polyesteramid, vorzugsweise ein niedermolekulares Polyesteramid und/oder Mischungen davon.

5. Biologisch abbaubare Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyester-Copolymer nebst Polyolen aus aromatischen oder aliphatischen Di-Carbonsäuren hergestellt ist.

6. Biologisch abbaubare Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyester-Copolymer die folgende allgemeine Struktur aufweist:



wobei 1 und m variabel sind und einer Verteilung unterliegen sowie deren Mittelwerte sich nach der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches richten.

7. Biologisch abbaubare Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyester-Copolymer durch Polykondensation von einerseits mindestens einem Diol aus der Reihe 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und/oder 1,6 Hexandiol mit andererseits mindestens einer aromatischen Di-Carbonsäure, wie beispielsweise Terephthalsäure und gegebenenfalls mindestens einer aliphati-

schen Di-Carbonsäure, wie Adipinsäure und/oder Sebacinsäure hergestellt ist.

8. Biologisch abbaubare Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyester-Copolymer ein Polyalkylenterephthalat oder ein Polyethylenterephthalat ist.

9. Biologisch abbaubare Polymermischung nach einem der Ansprüche 1- 8, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Komponente ein aliphatischer Polyester bzw. Copolyester vorgesehen ist, wie beispielsweise Polymilchsäure, Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxybenzoesäure, Polyhydroxybuttersäure-Hydroxyvaleriansäure-Copolymer oder Polycaprolacton.

10. Biologisch abbaubare Polymermischung nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch thermoplastische Stärke, mindestens ein Polyethylenterephthalat oder ein Polyalkylenterephthalat sowie durch Polycaprolacton.

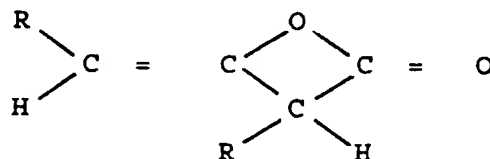
11. Biologisch abbaubare Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung ein Blockcopolymer als Phasenvermittler enthält, beispielsweise erhalten durch wasserfreies Mischen und Reagieren in der Schmelze von Stärke oder thermoplastischer Stärke mit mindestens einem der nachfolgenden Polymeren:

- einem Polyester-Copolymer mit aliphatischen und aromatischen Blöcken,
- einem aromatischen Polyester,
- einem aliphatischen Polyester,
- einem Polyesteramid und/oder
- einem Polyesterurethan.

12. Biologisch abbaubare Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine weitere Komponente, wie ein Additiv, Zuschlagstoff oder Füllstoff miteingeschlossen ist, wie ein Weichmacher, ein Stabilisator, ein Antiflammmittel, ein weiteres biologisch abbaubares Biopolymer, wie Celluloseester, Cellulose, Polyhydroxybuttersäure, ein hydrophobes Protein, Polyvinylalkohol, Gelatine, Zein, Polysaccharid, Polylactid, Polyvinylacetat, Polyacrylat, ein Zuckeralkohol, Schellack, Casein, ein Fettsäurederivat, Pflanzenfasern, Lecithin oder Chitosan.

13. Biologisch abbaubare Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermischung mindestens einen organischen Füllstoff erhalten aus nachwachsenden Rohstoffen, wie insbesondere Cellulosefasern.

14. Biologisch abbaubare Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 13, dadurch gekennzeichnet, dass zur weiteren Reduktion der hydrophilen Eigenschaften der thermoplastischen Stärke ein Vernetzungsmittel vorgesehen ist, wie beispielsweise eine Dicarbonsäure bzw. eine Polycarbonsäure sowie deren Anhydrid, ein Isocyanat, Formaldehyd und deren Derivate, Harnstoff-Formaldehyd, ein Melamin-Formaldehyd bzw. ein Phenol-Formaldehyd-Harz, Phosphat, Polyphosphat und/oder ein Alkylketendimeres der allgemeinen Formel:



wobei R = linear gesättigte Alkylgruppe im Bereich von C12 bis C24.

15. Biologisch abbaubare Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil thermoplastische Stärke, enthaltend ein Plastifizier- bzw. ein Quellmittel 10 - 95 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, vorzugsweise 30 - 75 Gew.%, beträgt.
16. Biologisch abbaubare Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil thermoplastische Stärke in der Mischung 40 - 65 Gew.% beträgt.
17. Biologisch abbaubare Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 7, gekennzeichnet durch thermoplastische Stärke, ein Polyester-Copolymer mit aliphatischen wie auch aromatischen Blöcken sowie ein Copolymeres, ausgewählt aus Äthylencacrylsäure-Copolymer und Äthylenvinylalkohol-Copolymer.
18. Verfahren zur Herstellung einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 17, dadurch gekennzeichnet, dass Stärke, wie insbesondere thermoplastische Stärke, mit mindestens einem der nachfolgenden Polymeren gemischt wird:
- einem aromatischen Polyester
 - einem Polyester-Copolymeren mit aromatischen und aliphatischen Blöcken,
 - einem Polyesteramid,
 - einem Polyethylenoxidpolymer bzw. Polyglycol,
 - einem Polyesterurethan
 - und/oder Mischungen, wobei das Mischen der Schmelze erfolgt und wobei vor und/oder beim Mischen der Wassergehalt auf < 1,0 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, reduziert wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelze zusätzlich ein aliphatischer Polyester zugefügt wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt vor oder beim Mischen auf $< 0,5$ Gew.%, vorzugsweise $< 0,1$ Gew.%, reduziert wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 - 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen der Schmelze in einem Temperaturbereich von $120 - 260^{\circ}\text{C}$ erfolgt, vorzugsweise in einem Bereich von ca. $140 - 160^{\circ}\text{C}$.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 - 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen in einem Extruder oder Knetter erfolgt, und dass nach Abzug der Schmelze aus der Düse diese in einem Wasserbad gekühlt und konditioniert wird, um anschliessend beispielsweise granuliert zu werden.
23. Verfahren zum Verarbeiten einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 17, dadurch gekennzeichnet, dass die beispielsweise als Granulat vorliegende Polymermischung vor dem Verarbeiten durch Spritzen, Extrudieren oder Blasen mit einem Weichmacher, wie Glyzerin, Sorbitol, etc. und/oder Wasser konditioniert wird.
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die als Granulat vorliegende Polymermischung zu einem Wassergehalt von $1 - 6$ Gew.% konditioniert wird, und anschliessend gespritzt, extrudiert oder zu Folien geblasen wird, wobei das hergestellte Spritzgussteil oder Extrudat bzw. die Folie vorzugsweise noch unmittelbar nach Herstellen in relativ feuchter Umgebung gelagert wird, mit einer relativen Feuchte $> 40\%$.
25. Ein- oder Mehrschichtfolie, mindestens enthaltend eine Schicht, bestehend aus einer Polymermischung, nach einem der Ansprüche 1 - 17.

26. Behältnis oder Flasche, hergestellt mittels Formblasen, bestehend im wesentlichen aus einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 17.

27. Textiles Erzeugnis, wie Fasern, Monofile, Garne, Seile, Leinen, Flocken, Watten, Gewebe, Filze, Vliese, bestehend im wesentlichen aus einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 17.

28. Hygieneartikel, wie Windeln, Binden, Inkontinenzprodukte, Betteinlagen und dgl., aufweisend mindestens ein Vlies und/oder ein Backsheet, im wesentlichen bestehend aus einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 17.

29. Klebstoff, im wesentlichen bestehend aus einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 17 oder einer alkoholischen Lösung davon.

30. Beschichtung, wie insbesondere ein Imprägnierungsmittel, im wesentlichen bestehend aus einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 - 17 oder einer alkoholischen Lösung davon.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 96/00275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08L3/02 //(C08L3/02,67:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	STARKE, vol. 45, no. 9, 1 September 1993, WEINHEIM DE, pages 314-322, XP000394393 H.-G- FRITZ ET AL.: "Der Einsatz von Stärke bei der Modifizierung synthetischer Kunststoffe." see page 320; figure 13	1,2
X	WO,A,92 09654 (EASTMAN KODAK COMPANY) 11 June 1992 see claim 1	1
X	WO,A,93 07213 (E.I. DE PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 15 April 1993 see claim 1	1,2,28
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 August 1996

Date of mailing of the international search report

26. 08. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Lensen, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/IB 96/00275

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 596 437 (FLUNTERA) 11 May 1994 see page 7, line 6-14 ---	3,4,13, 16,25-30
Y	DE,A,43 27 024 (BAYER) 16 February 1995 see column 2, line 57 - line 64 see column 4, line 44 - line 56 ---	3,4,13, 16,25-30
P,X	DE,A,43 35 983 (EMS-INVENTA AG) 27 April 1995 see claims 1-5 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 96/00275

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9209654	11-06-92	US-A- 5292783	08-03-94
		AU-B- 4557496	06-06-96
		AU-B- 664831	07-12-95
		AU-B- 9105091	25-06-92
		BR-A- 9107138	05-04-94
		CA-A- 2095536	31-05-92
		CN-A- 1062740	15-07-92
		EP-A- 0559785	15-09-93
		FI-A- 932450	28-05-93
		JP-T- 6504558	26-05-94
		NZ-A- 240799	26-01-94
		US-A- 5446079	29-08-95
WO-A-9307213	15-04-93	US-A- 5219646	15-06-93
		AU-B- 2751592	03-05-93
		AU-B- 2762992	03-05-93
		WO-A- 9307199	15-04-93
		US-A- 5295985	22-03-94
EP-A-596437	11-05-94	DE-A- 4237535	11-05-94
		BR-A- 9304477	26-07-94
		CN-A- 1088226	22-06-94
DE-A-4327024	16-02-95	EP-A- 0641817	08-03-95
		JP-A- 7102061	18-04-95
DE-A-4335983	27-04-95	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PLI/IB 96/00275

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08L3/02 //(C08L3/02,67:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	STARKE, Bd. 45, Nr. 9, 1. September 1993, WEINHEIM DE, Seiten 314-322, XP000394393 H.-G. FRITZ ET AL.: "Der Einsatz von Stärke bei der Modifizierung synthetischer Kunststoffe." siehe Seite 320; Abbildung 13 ---	1,2
X	WO,A,92 09654 (EASTMAN KODAK COMPANY) 11. Juni 1992 siehe Anspruch 1 ---	1
X	WO,A,93 07213 (E.I. DE PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 15. April 1993 siehe Anspruch 1 ---	1,2,28

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. August 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26. 08. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lensen, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/IB 96/00275

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 596 437 (FLUNTERA) 11.Mai 1994 siehe Seite 7, Zeile 6-14 ---	3,4,13, 16,25-30
Y	DE,A,43 27 024 (BAYER) 16.Februar 1995 siehe Spalte 2, Zeile 57 - Zeile 64 siehe Spalte 4, Zeile 44 - Zeile 56 ---	3,4,13, 16,25-30
P,X	DE,A,43 35 983 (EMS-INVENTA AG) 27.April 1995 siehe Ansprüche 1-5 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 96/00275

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9209654	11-06-92	US-A- 5292783	08-03-94
		AU-B- 4557496	06-06-96
		AU-B- 664831	07-12-95
		AU-B- 9105091	25-06-92
		BR-A- 9107138	05-04-94
		CA-A- 2095536	31-05-92
		CN-A- 1062740	15-07-92
		EP-A- 0559785	15-09-93
		FI-A- 932450	28-05-93
		JP-T- 6504558	26-05-94
		NZ-A- 240799	26-01-94
		US-A- 5446079	29-08-95
WO-A-9307213	15-04-93	US-A- 5219646	15-06-93
		AU-B- 2751592	03-05-93
		AU-B- 2762992	03-05-93
		WO-A- 9307199	15-04-93
		US-A- 5295985	22-03-94
EP-A-596437	11-05-94	DE-A- 4237535	11-05-94
		BR-A- 9304477	26-07-94
		CN-A- 1088226	22-06-94
DE-A-4327024	16-02-95	EP-A- 0641817	08-03-95
		JP-A- 7102061	18-04-95
DE-A-4335983	27-04-95	KEINE	